



ATTORNEY DOCKET NO.: Q67304  
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Masayuki MISHIMA, et al.

Appln. No.: 09/987,639

Group Art Unit: 2879

Confirmation No.: 7410

Examiner: Not yet assigned

Filed: November 15, 2001

For: LIGHT-EMITTING DEVICE

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

*for John Callahan Reg. No. 32,607*  
Mark Boland  
Registration No. 32,197

Enclosures: Japanese Patent Application No. 2000-350170

Date: APR 24 2002

#3  
RECEIVED  
MAY 01 2002  
TC 1700

RECEIVED  
APR 25 2002  
TECHNOLOGY CENTER 2800



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年11月16日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-350170

[ ST.10/C ]:

[ JP2000-350170 ]

出 願 人  
Applicant(s):

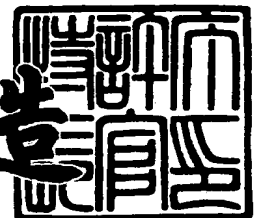
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED  
MAY 01 2002  
TC 1700

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3113141

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-36323

【提出日】 平成12年11月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 三島 雅之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 岡田 久

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 荒木 勝己

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 邱 雪鵬

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 伊勢 俊大

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に設けた少なくとも一对の電極間に有機化合物層を形成した発光素子において、該有機化合物層が正孔輸送材およびりん光発光性化合物を含有する発光層と電子輸送材を含有する電子輸送層の少なくとも2層から構成されることを特徴とする発光素子。

【請求項2】 基材上に設けた少なくとも一对の電極間に有機化合物層を形成した発光素子において、該有機化合物層が正孔輸送材を含有する正孔輸送層、りん光発光性化合物を含有する発光層、および電子輸送材を含有する電子輸送層の少なくとも3層から構成されることを特徴とする発光素子。

【請求項3】 電子輸送材の最低励起三重項エネルギー準位が  $60 \text{ kcal/mol}$  以上  $90 \text{ kcal/mol}$  以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の発光素子。

【請求項4】 電子輸送材のイオン化ポテンシャルが  $5.9 \text{ eV}$  以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の発光素子。

【請求項5】 電子輸送材の電子移動度が  $1 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  の電場で  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の発光素子。

【請求項6】 電子輸送材が分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項7】 りん光発光性化合物がオルトメタル化金属錯体およびポリフィリン金属錯体の少なくとも一つ以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の発光素子。

【請求項8】 有機化合物層の少なくとも一層が湿式製膜法で形成された請求項1～7のいずれかに記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は有機電界発光素子（以下、発光素子と称する）用材料および発光素子に関し、表示素子、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイ等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に発光素子は、発光層および該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導体から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

## 【0003】

これまで有機薄膜を形成した有機発光素子が数多く報告（マクロモレキュラーシンポジウム、125巻、1頁、1997年記載の参考文献参照）されているが、該発光素子の場合、無機LED素子や、蛍光管に比べ非常に発光効率が低いという問題がある。一般に従来の発光素子は駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低いことが知られていた。近年これらを解決する技術が種々報告されている。例えば有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する有機発光素子が提案されている（アプライド フィジクスレターズ、51巻、913頁、1987年）。この発光素子の場合、電子輸送材からなる電子輸送層と、正孔輸送材からなる正孔輸送層との積層二層型の構造を有し、単層型構造を有する従来の発光素子と比較して発光特性が大幅に向上している。この発光素子では、正孔輸送材として低分子アミン化合物を用い、電子輸送材兼発光材料として8-キノリノールのアルミニウム（Al）錯体（以下、Alqと称する）を用い、発光は緑色である。

## 【0004】

現在提案されている発光素子のほとんどは、発光材料として発光層に蛍光発光性化合物を含有させて、一重項励起子から得られる蛍光発光を利用している。量子化学の知見によると、励起子状態において、蛍光発光が得られる一重項励起子

と、りん光発光が得られる三重項励起子との比は1 : 3であるとされている。蛍光発光を利用する限り、励起子の25%しか活用できず発光効率が必然的に低くなる。それに対して三重項励起子から得られるりん光発光を利用できるようになれば、更なる発光効率の向上が期待できる。

## 【0005】

そこで、近年、イリジウムのフェニルピリジン錯体を用いたりん光利用の有機発光素子が報告されている（アプライド フィジクスレター、75巻、4頁、1999年、ジャパニーズジャーナル オブ アプライド フィジクス、38巻、L1502頁、1999年）。これらによると従来の蛍光利用の発光素子に対して、2～3倍の発光効率を示す旨が報告されている。しかし、これは理論的な発光効率限界よりは低く、更なる効率向上が求められている。

## 【0006】

上記の問題以外に従来の発光素子の製造では、蒸着方式の乾式製膜法ために低分子化合物の結晶化による劣化、高い製造コスト、製造効率が悪いという重大な欠点がある。そこで製造コストの削減や大面積素子への応用の目的で、高分子化合物を湿式製膜法により製膜した発光素子が報告されている。該高分子化合物としては、例えば、緑色の発光を示すポリパラフェニレンビニレン（ネイチャー、347巻、539頁、1990年）、赤橙色の発光を示すポリ（3-アルキルチオフェン）（ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス、30巻、L1938頁、1991年）、青色発光素子としてポリアルキルフルオレン（ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス、30巻、L1941頁、1991年）などが挙げられる。また、特開平2-223188号公報においては、低分子化合物をバインダー樹脂に分散させ、湿式塗布で製膜する試みも報告されている。しかしながら、いずれの場合も、一重項励起子から得られる蛍光発光を利用したものであり、発光効率が低いという根本的な問題がある。

## 【0007】

三重項励起子を利用した湿式製膜型発光素子は報告が皆無である。発光効率、発光輝度が高く、製造コストが低く、大面積化が可能な有機発光素子は未だ開発されておらず、その提供が強く望まれている。



## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光素子が積層二層型、積層三層型の構造を形成する際の電子輸送材の最低励起三重項エネルギー準位、イオン化ポテンシャル、電子移動度を規定し、りん光発光性化合物を利用した発光効率および発光輝度に優れ、かつ有機化合物層の少なくとも一層が湿式製膜法で形成される、大面積化が可能で、しかも製造コストを低減した発光素子の提供を目的とする。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を解決するために、下記の本発明の手段により達成された。

(1) 基材上に設けた少なくとも一対の電極間に有機化合物層を形成した発光素子において、該有機化合物層が正孔輸送材およびりん光発光性化合物を含有する発光層と電子輸送材を含有する電子輸送層の少なくとも2層から構成されることを特徴とする発光素子。

(2) 基材上に設けた少なくとも一対の電極間に有機化合物層を形成した発光素子において、該有機化合物層が正孔輸送材を含有する正孔輸送層、りん光発光性化合物を含有する発光層、および電子輸送材を含有する電子輸送層の少なくとも3層から構成されることを特徴とする発光素子。

(3) 電子輸送材の最低励起三重項エネルギー準位が  $60 \text{ kcal/mol}$  以上  $90 \text{ kcal/mol}$  以下であることを特徴とする (1) 又は (2) に記載の発光素子。

(4) 電子輸送材のイオン化ポテンシャルが  $5.9 \text{ eV}$  以上であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の発光素子。

(5) 電子輸送材の電子移動度が  $1 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  の電場で  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  以上であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の発光素子。

(6) 電子輸送材が分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の発光素子。

(7) りん光発光性化合物がオルトメタル化金属錯体およびポルフィリン金属錯

体の少なくとも一つであることを特徴とする（１）～（６）のいずれかに記載の発光素子。

（８）有機化合物層の少なくとも一層が湿式製膜法で形成された（１）～（７）のいずれかに記載の発光素子。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値を、それぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【 0 0 1 1 】

本発明の発光素子は基板上に透明電極、有機化合物層および背面電極を積層してなり、更に必要に応じて保護層等のその他の層を有してなる。なお、これらの各層を形成するための具体的な化合物例については、例えば「月刊ディスプレイ 1998年10月号別冊の『有機ELディスプレイ』（テクノタイムズ社発光）」などに記載されている。

【 0 0 1 2 】

本発明において、有機化合物層は、発光層と電子輸送層の少なくとも2層、又は正孔輸送層、発光層、電子輸送層の少なくとも3層から構成され、更に必要に応じて正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層等を有してなる。

発光層は、少なくとも正孔輸送材およびりん光発光性化合物のいずれか一つを含有し、更にホスト化合物を含有しても良い。また必要に応じて適宜選択したポリマーバインダー等その他の成分を含有してなる。

【 0 0 1 3 】

正孔輸送材としては、低分子、高分子いずれの正孔輸送材も用いることができ、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有するものであれば限定されない。例えば以下の材料を挙げることができる。

カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒ

ドラゾン、スチルベン、シラザン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、およびこれらの誘導体；

芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー；

ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン、およびこれらの誘導体等の高分子化合物等；

正孔輸送材の使用は、1種単独使用、2種以上の併用どちらでもよい。

#### 【0014】

正孔輸送材の発光層における含有量としては30～99.9質量%、正孔輸送材の正孔輸送層における含有量としては30～100質量%が好ましく、特性や要求性能に応じて適宜決定される。発光層および正孔輸送層における正孔輸送材の含有量が、それぞれ上記の質量%の範囲でない場合には、正孔輸送力が低下し、駆動電圧が上昇することがある。

#### 【0015】

本発明では、発光層にりん光発光性化合物を用いることで発光素子の発光効率を向上させている。該りん光発光性化合物とは、三重項励起子から発光することのできる化合物のことであり、特に限定されることはないが、発光層にりん光発光性化合物であるオルトメタル化金属錯体およびポルフィリン金属錯体の少なくとも一つを含有することが好ましい。

#### 【0016】

オルトメタル化金属錯体とは、例えば山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」150頁、232頁、裳華房社（1982年発行）やH.Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」71～77頁、135～146頁、Springer-Verlag社（1987年発行）等に記載されている化合物群の総称である。該オルトメタル化金属錯体を含む有機化合物層は、高輝度で発光効率に優れる点で有利である。

#### 【0017】

前記金属錯体の中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能である

が、本発明では、中でもロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。この中でより好ましいものはイリジウムである。前記オルトメタル化金属錯体の具体的な記載および化合物例は、特願2000-254171号公報の段落番号0152から0180までに記載されている。

## 【0018】

オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがある。上記文献にも記載されているが、その中でも好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有しても良い。オルトメタル化金属錯体は、前記配位子のほかに、他の配位子を有していてもよい。

## 【0019】

本発明で用いるオルトメタル化金属錯体は Inorg.Chem. 1991年, 30号, 1685頁., 同 1988年, 27号, 3464頁., 同 1994年, 33号, 545頁. Inorg.Chim.Acta 1991年, 181号, 245頁. J.Organomet.Chem. 1987年, 335号, 293頁. J.Am.Chem.Soc. 1985年, 107号, 1431頁. 等、種々の公知の手法で合成することができる。

オルトメタル化錯体の中でも、三重項励起子から発光する化合物が本発明においては発光効率向上の観点から好適に使用することができる。

## 【0020】

発光層にりん光発光性化合物として、ポルフィリン金属錯体を発光層に含有させてもよい。ポルフィリン金属錯体はポルフィリン白金錯体の使用が好ましい。

## 【0021】

りん光発光性化合物は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。りん光発光性化合物の発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1~70質量%であり、1~20質量%が好ましい。りん光発光性化合物の含有量が0.1~70質量%でない場合にはその含有効果が十分に発揮されないことがあり、1~20質量%であるとその含有効果が十分に発揮される。

## 【0022】

ホスト化合物とは、その励起状態からりん光発光性化合物へのエネルギー移動により、該りん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。ホスト化合物としては、励起子エネルギーを発光材にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じ適宜選択できる。具体的には以下の

カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体；

芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物；

ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー；

ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン、およびこれらの誘導体等の高分子化合物等；

が例示できる。ホスト化合物の使用は、1種単独使用、2種以上の併用のどちらでもよい。

## 【0023】

本発明では発光層に必要な応じて、電氣的に不活性なポリマーバインダーを用いることができる。ポリマーバインダーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエス

テル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等を挙げることができる。発光層がポリマーバインダーを含有していると、発光層を湿式製膜法により容易にかつ大面積に塗布形成することができる点で有利である。

## 【0024】

発光層を湿式製膜法により塗布形成する場合、発光層の材料を溶解して塗布液を調整する際に用いられる溶剤には、特に制限はなく、正孔輸送材、オルトメタル化錯体、ホスト材、ポリマーバインダー等の種類に応じて適宜選択できる。例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、*n*-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。

なお、塗布液における固形分量溶剤に対する固形分量としては、特に制限はなく、その粘度も湿式製膜方法に応じて任意に選択することができる。

## 【0025】

本発明において、発光層は正孔注入層と共に積層形成されてもよい。正孔注入層の材料としては、透明電極から正孔を注入可能であるか、あるいは背面電極から注入された電子を障壁可能であればよく、例えば、P型無機半導体やP型の導電性高分子を挙げることができる。これらの材料は、駆動電圧がほとんど上昇させることなく、発光素子の膜厚を大きくさせることができ、輝度ムラやショートを改善することができる点で有利である。

## 【0026】

発光層の厚みとしては、10～200 nmが好ましく、20～80 nmがより好ましい。厚みが200 nmを越えると駆動電圧が上昇することがあり、10 nm未満であると該発光素子が短絡することがある。正孔注入層の厚みとしては、

5～1000nm程度が好ましく、10～500nmが好ましい。

【0027】

発光層を湿式製膜法により塗布形成する場合、発光層の材料を溶解して塗布液を調整する際に用いられる溶剤としては、発光層成分を溶出させることがなければ特に制限はなく、発光層の塗布液を調整する際に用いる溶剤と同様の溶剤が挙げられる。なお、塗布液における固形分量溶剤に対する固形分量としては、特に制限はなく、その粘度も湿式製膜方法に応じて任意に選択することができる。

【0028】

電子輸送層は、少なくとも電子輸送材を含有してなり、また必要に応じて適宜選択したポリマーバインダー等その他の成分を含有してなる。電子輸送材としては電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているもので有れば制限されることはなく、例えば以下の

トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体；

ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン等の導電性高分子オリゴマー；

ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン、およびこれらの誘導体等の高分子化合物；  
が例示できる。

【0029】

電子輸送材は、1種の単独使用又は2種以上を併用してもよい。電子輸送材の電子輸送層における含有量としては20～100質量%が好ましい。電子輸送材の含有量が20～100質量%でない場合には、電子輸送力が低下し、駆動電圧が上昇することがある。

【0030】

電子輸送材の最低励起三重項エネルギー準位は、 $60 \text{ kcal/mol}$ 以上 $90 \text{ kcal/mol}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $62 \text{ kcal/mol}$ 以上 $85 \text{ kcal/mol}$ 以下であり、更に好ましくは $65 \text{ kcal/mol}$ 以上 $80 \text{ kcal/mol}$ 以下である。該最低励起三重項エネルギー準位がこの範囲にない場合には、発光層内に生成した三重項励起子が電子輸送材にトラップされ、発光輝度、発光効率が低下する場合がある。最低励起三重項エネルギー準位は、溶液又は薄膜の状態で、液体窒素温度に冷却して、りん光測定し、その立ち上がり波長から求めることができる。

## 【0031】

電子輸送材のイオン化ポテンシャルは $5.9 \text{ eV}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $6.0 \text{ eV}$ 以上であり、更に好ましくは $6.2 \text{ eV}$ 以上である。この場合、発光層中に正孔を閉じ込めることができ、正孔と電子輸送層より注入された電子とを、効率よく再結合させ励起子を生成させることができ、高輝度、高発光効率が得られる点で有利である。電子輸送材のイオン化ポテンシャルは、任意の方法で測定することができるが、例えば、大気中紫外線光電子分析装置AC-1（理研計器株式会社製）により、測定することができる。

## 【0032】

電子輸送材の電子移動度は駆動電圧の観点から、 $1 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電場で $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは該電場で $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であり、更に好ましくは該電場で $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上である。この場合、発光層中での正孔と電子のチャージバランスが整い、発光層中で効率よく励起子を生成させることができ、高輝度、高発光効率が得られる点で有利である。電子輸送材の電子移動度は任意の方法で測定することができるが、例えば、薄膜をタイム オブ フライト (TOF) 法で測定することができる。TOF法については、シンセティック メタルズ (Synth.Met.) 111/112, (2000) 331ページの記載を参照できる。

## 【0033】

本発明で用いられる電子輸送材は、分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられる。該電子輸送材の具体的な化合物とし



ては、アゾール骨格を有するものが好ましい。

アゾール骨格を有する化合物とは、炭素原子、水素原子以外の原子を基本骨格内に2つ以上有する化合物であり、単環または縮環であってもよい。ヘテロ環骨格としては、好ましくはN、O、S原子から選ばれる原子を2つ以上有するものであり、より好ましくは少なくとも一つN原子を骨格内に有する芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくはN原子を骨格内に2つ以上有する芳香族ヘテロ環である。またヘテロ原子は縮合位置にあっても、非縮合位置にあってもよい。ヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格としては、例えばピラゾール、イミダゾール、ピラジン、ピリミジン、インダゾール、プリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロピリミジン、ピラゾロトリアジン、イミダゾイミダゾール、イミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、トリアゾロピリジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、トリアジンなどが好ましく挙げられる。

上記の中でも、該電子輸送材として、イミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール等の縮合アゾール骨格を有する化合物またはトリアジン骨格を有する化合物がより好ましく、更に好ましくは縮合イミダゾピリジンである。

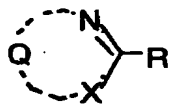
#### 【0034】

アゾール骨格を有する化合物として好ましくは下記一般式(I)で表される化合物である。

#### 【0035】

【化 1】

一般式 (I)



【0036】

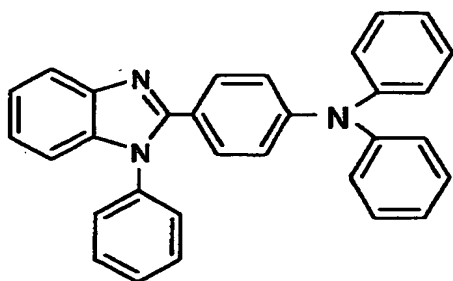
式中、Rは水素原子または置換基を表す。XはO、SまたはN-Ra (Raは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)を表す。QはNおよびXと結合してヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。また、RとX、RとQは可能な場合には結合して環を形成しても良い。

【0037】

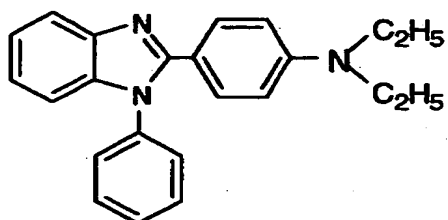
以下に本発明で用いる電子輸送材の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0038】

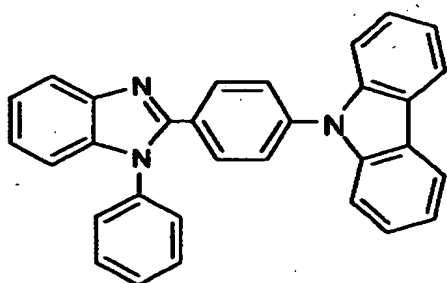
【化 2】



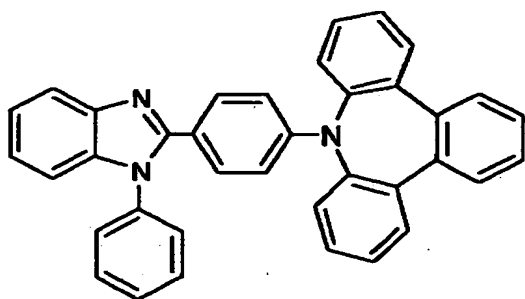
(1)



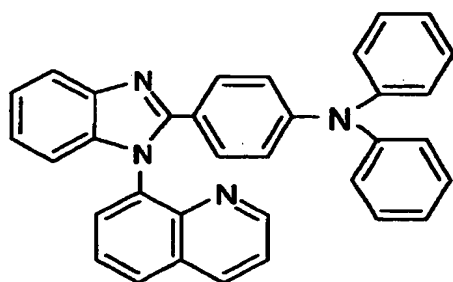
(2)



(3)



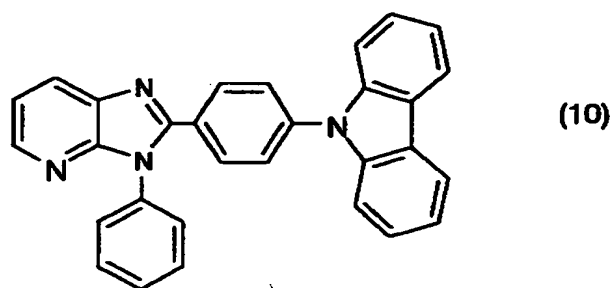
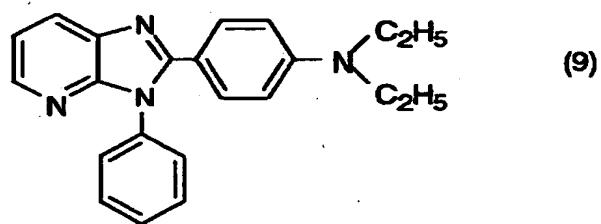
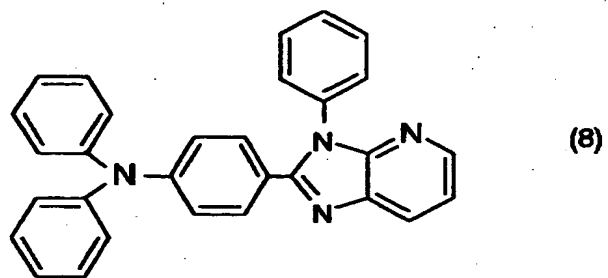
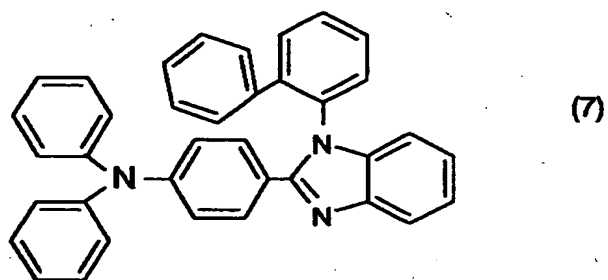
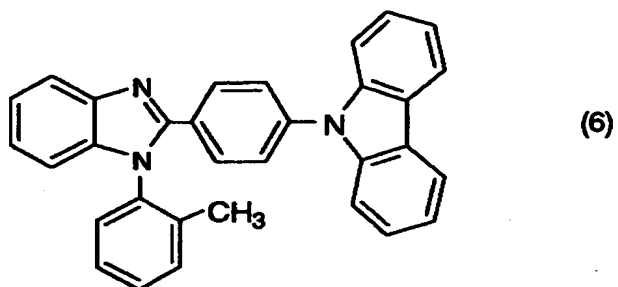
(4)



(5)

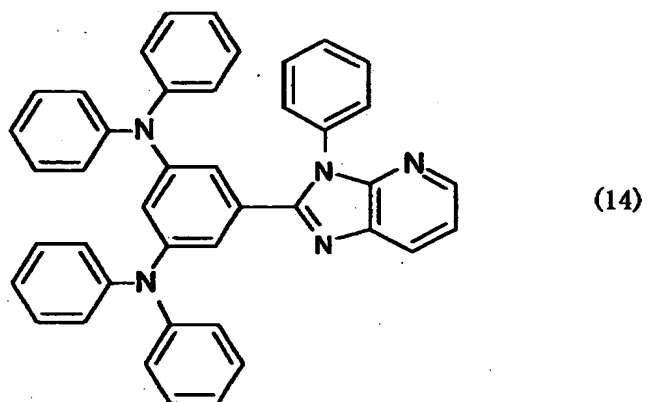
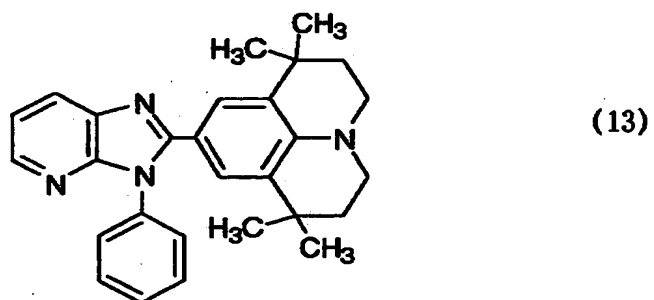
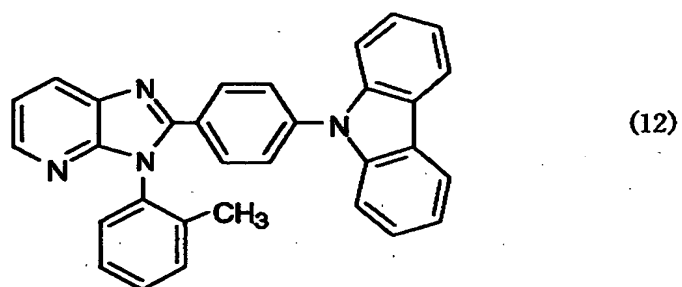
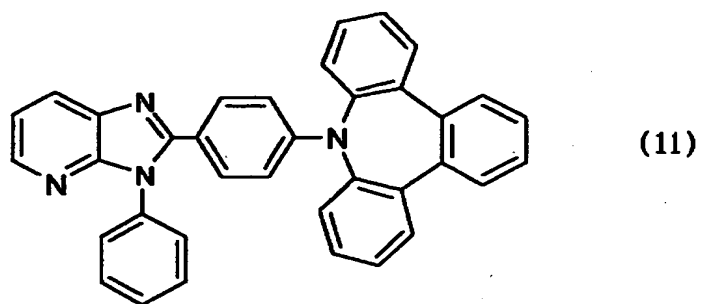
【0039】

【化 3】



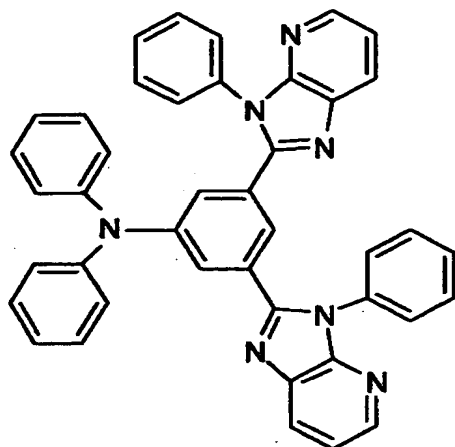
【0040】

【化 4】

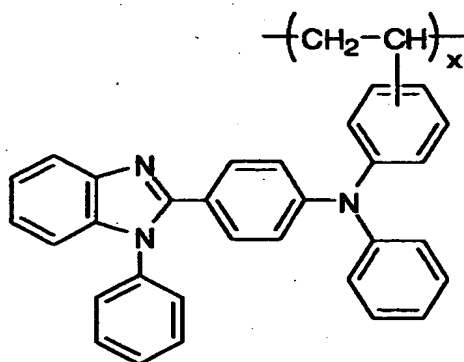


【0041】

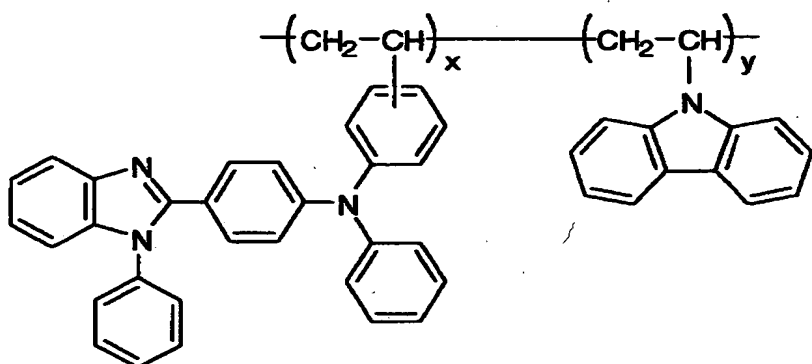
【化 5】



(15)



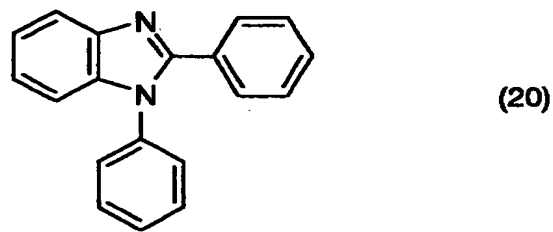
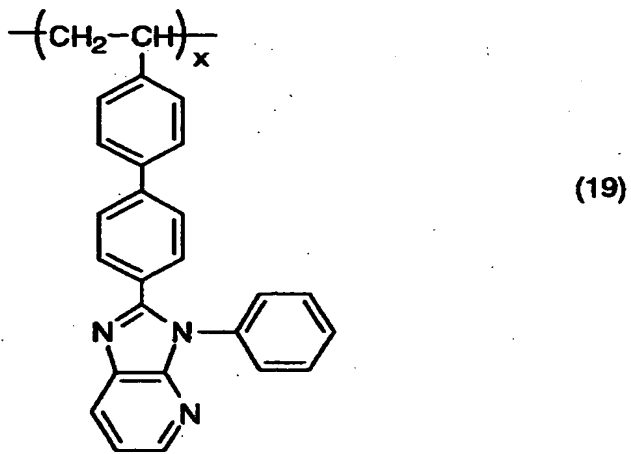
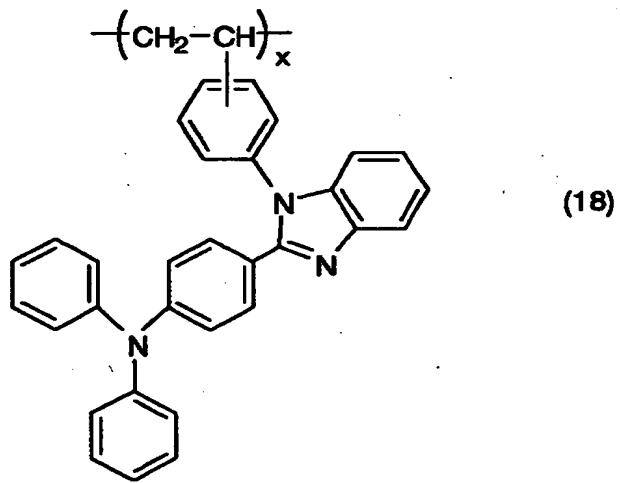
(16)



(17)

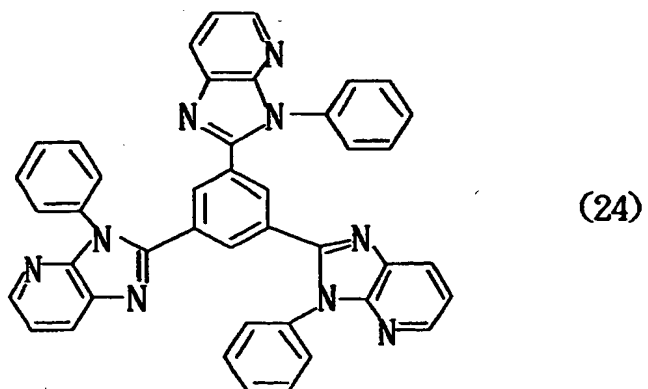
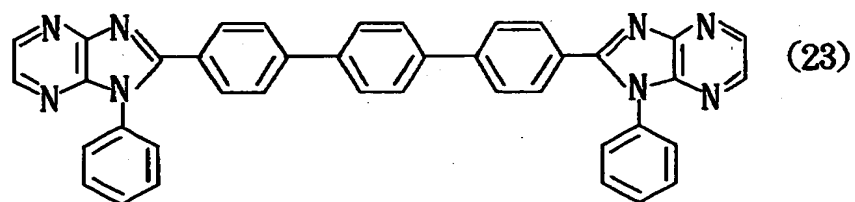
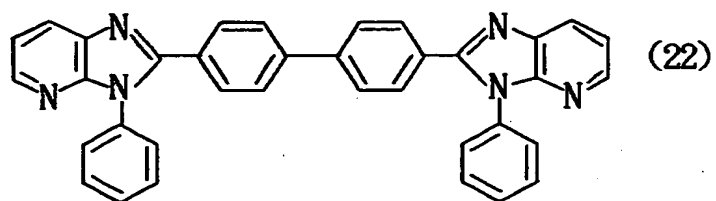
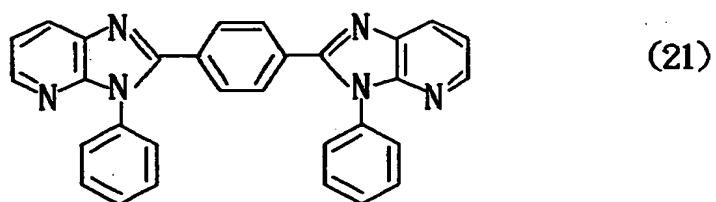
【0042】

【化 6】



【 0 0 4 3 】

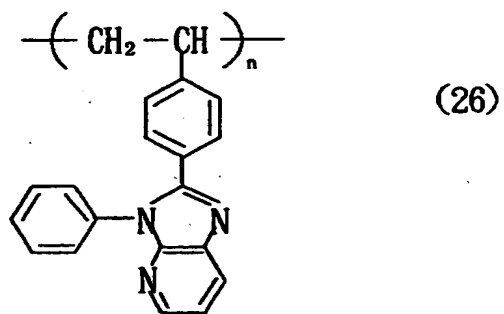
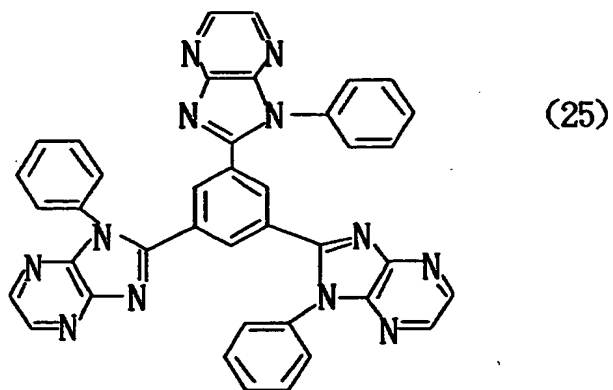
【化 7】



【 0 0 4 4 】

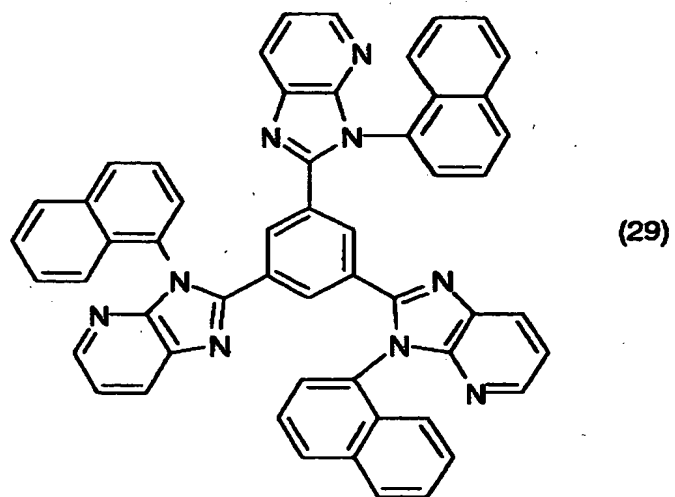
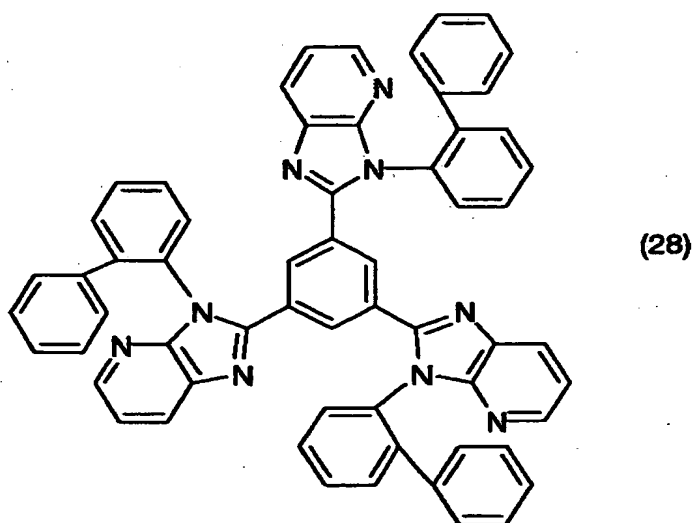
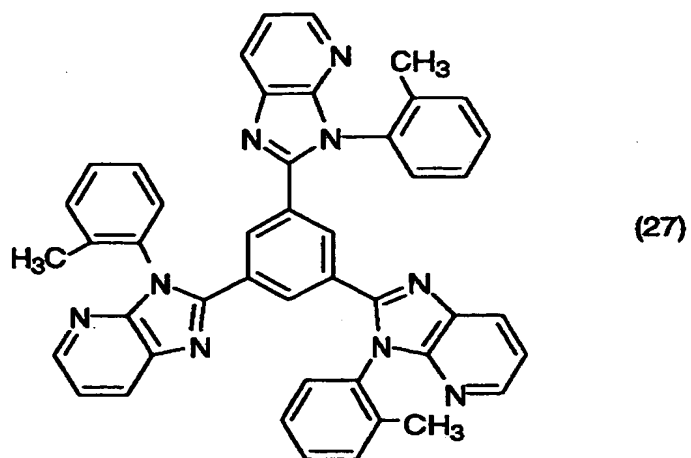


【化 8】



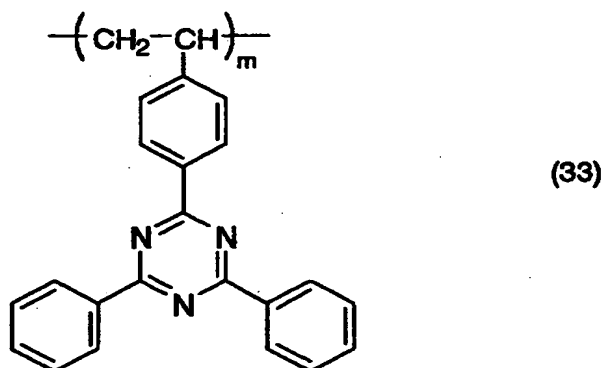
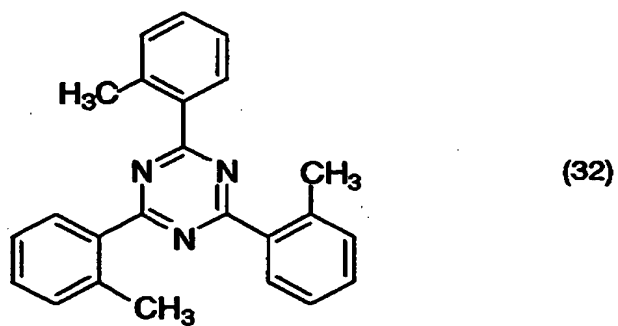
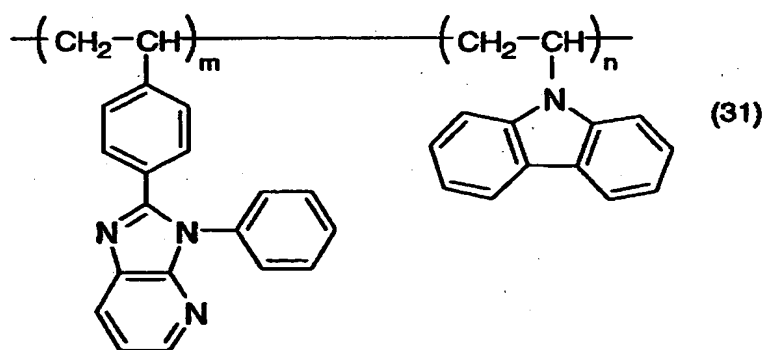
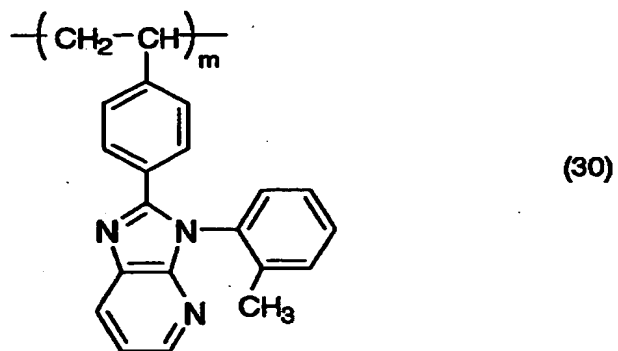
【0045】

【化 9】



【0046】

【化10】



【0047】

本発明で用いる一般式 (I) で表される化合物は、特公昭44-23025号、同48-8842号、特開昭53-6331号、特開平10-92578号、米国特許3,449,255号、同5,766,779号、J. Am. Chem. Soc., 94, 2414 (1972)、Helv. Chim. Acta, 63, 413 (1980)、Liebigs Ann. Chem., 1423 (1982)などに記載の方法を参考にして合成できる。

## 【0048】

本発明においては電子輸送材としては、縮合イミダゾピリジン骨格を含むことが最も好ましい。このとき電子輸送材の最低励起三重項エネルギー準位は、60 kcal/mol以上90 kcal/mol以下の範囲内であり、かつ、電子輸送材のイオン化ポテンシャルは5.9 eV以上であり、かつ、電子輸送材の電子移動度は、 $1 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電場で $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であって、発光層中で効率よく励起子を生成させることができ、高輝度、高発光効率を得られる点で有利である。

## 【0049】

電子輸送層での上記以外のその他の成分としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。電子輸送層がポリマーバインダーを含むと電子輸送層を湿式製膜法により容易にかつ大面積に塗布形成できる点で有利である。

## 【0050】

電子輸送層の厚みとしては、10~200 nmが好ましく、20~80 nmがより好ましい。該厚みが、200 nmを越えると駆動電圧が上昇することがあり、10 nm未満であると発光素子が短絡することがある。

## 【0051】

本発明において、電子輸送層は電子注入層と共に積層形成されてもよい。電子注入層の材料としては、背面電極から電子を注入可能であるか、あるいは透明電極から注入された正孔を障壁可能であればよく、例えば、酸化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム等の無機絶縁体、n型シリコン、二酸化チタン等のn型無機半導体、ナフタレンテトラカルボキシリックジイミド等のn型有機半導体、などが挙げられる。P型無機半導体やP型の導電性高分子を挙げることが

できる。電子注入層の厚みとしては、1～10nm程度である。

【0052】

有機化合物層の前記発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、透明電極上に又は背面電極上に形成されるのが好ましい。この場合、有機化合物層は、透明電極又は背面電極上の前面又は一面に形成される。有機化合物層の形状、大きさ、厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0053】

発光層と透明電極との間には、正孔注入層、正孔輸送層を形成してもよく、また後述する背面電極と電子輸送層との間には電子注入層を形成してもよい。

【0054】

発光素子の層構成としては具体的に、  
 透明電極／発光層／電子輸送層／背面電極、  
 透明電極／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極、  
 透明電極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／背面電極、  
 透明電極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極、  
 透明電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極、  
 透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／背面電極、  
 透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極、  
 等が列挙できる。／は層間を意味する。発光はいずれも通常透明電極から取り出される。

【0055】

有機化合物層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、ディッピング、スピコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の湿式製膜法いずれによっても好適に製膜することができる。

【0056】

本発明の発光素子は、湿式製膜法による塗布形成の場合、有機化合物層を容易

に大面積化することができ、高輝度で発光効率に優れた発光素子が低コストで効率よく得られる点で有利である。なお、前段の湿式製膜法の選択は、該有機化合物層の材料に応じて適宜おこなうことができる。湿式製膜法により製膜した場合は、製膜後、適宜乾燥を行うことができ、乾燥の条件としては特に制限はないが、塗布形成した層が損傷しない範囲の温度等を採用できる。

## 【0057】

有機化合物層を湿式製膜法で塗布形成する場合、該有機化合物層には、バインダー樹脂を添加することができる。この場合、該バインダー樹脂としてはポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタールなどが挙げられる。バインダー樹脂は、1種単独使用、2種以上の併用のどちらでもよい。

## 【0058】

発光素子の基材は、水分を透過させない材料又は水分透過率の極めて低い材料が好ましく、また、有機化合物層から発せられる光を散乱ないしは減衰等のさせることのない材料が好ましく用いられ、例えばジルコニア安定化イットリウム（YSZ）、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の合成樹脂等の有機材料、などが挙げられる。有機材料の場合、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性、低吸湿性等に優れていることが好ましい。これらの中でも、透明電極の材料として好適に使用される錫ドーパ酸化インジウム（以下、ITOと称する）の場合は、ITOとの格子定数の差が小さい材料が好ましい。発光素子の基材の材料は、1種単独使用、2種以上の併用のどちらでもよい。

## 【 0 0 5 9 】

基材の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的に基材の形状は板状である。基材の構造としては、単層構造、積層構造のどちらでもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2つ以上の部材で形成されていてもよい。基材は、無色透明であってもよいし、有色透明であってもよいが、発光層から発せられる光を散乱あるいは減衰等させることがない点で、無色透明であるのが好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

基材には、その表面又は裏面（透明電極側）に透湿防止層（ガスバリア層）を設けるのが好ましい。透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に用いられる。該透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。該基材には、更に必要に応じハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

## 【 0 0 6 1 】

透明電極としては、通常、有機化合物層に正孔を供給する陽極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じ公知の電極の中から適宜選択できる。透明電極を陰極として機能させることもでき、この場合、背面電極を陽極として用いる。

## 【 0 0 6 2 】

透明電極の材料としては、金属、合金、金属酸化物、有機導電性化合物、またはこれらの混合物を好適に挙げられ、仕事関数が4.0 eV以上の材料が好ましい。具体例としては、ITO、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化亜鉛インジウム（以下、IZOと称する）等の半導性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

透明電極は例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、

スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、化学蒸着法（CVD）、プラズマCVD法等の中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って基板上に形成できる。例えば、透明電極の材料として、ITOを選択する場合には該透明電極の形成は、直流あるいは高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。また透明電極の材料として有機導電性化合物を選択する場合には湿式製膜法に従って行うことができる。

## 【0064】

透明電極の発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、基板上に形成されるのが好ましい。この場合、透明電極は、基板における一方の表面の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

## 【0065】

透明電極のパターニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチング、レーザーなどによる物理的エッチング、マスクを重ねた真空蒸着、スパッタ、リフトオフ法、印刷法等により行ってもよい。

## 【0066】

透明電極の厚みとしては、前記材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～50μmであり、50nm～20μmが好ましい。透明電極の抵抗値としては、 $10^3\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^2\Omega/\square$ 以下がより好ましい。透明電極は、無色透明であっても、有色透明であってもよく、透明電極側から発光を取り出すためには、その透過率としては、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。この透過率は、分光光度計を用いた公知の方法に従って測定できる。なお、透明電極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊（1999）に詳述があり、これらを本発明に適用できる。耐熱性の低いプラスチック基材を用いる場合は、ITOまたはIZOを使用し、150℃以下の低温で製膜した透明電極が好ましい。

## 【0067】

背面電極としては、通常、有機化合物層に電子を注入する陰極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光



素子の用途、目的に応じ公知の電極の中から適宜選択できる。背面電極を陽極として機能させることもでき、この場合、透明電極を陰極として機能させるようにすればよい。

## 【 0 0 6 8 】

背面電極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、仕事関数が  $4.5 \text{ eV}$  以下のものが好ましい。具体例としてはアルカリ金属（たとえば、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Cs}$  等）、アルカリ土類金属（たとえば  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$  等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2 種以上を好適に併用することができる。これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性の面からアルミニウムを主体とする材料が好ましい。アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、又はアルミニウムと  $0.01 \sim 10$  質量%のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属との合金若しくは混合物（例えば、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金など）をいう。なお、背面電極の材料については、特開平 2 - 1 5 5 9 5 号公報、特開平 5 - 1 2 1 1 7 2 号公報に詳述されている。

## 【 0 0 6 9 】

背面電極の形成法は、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って基板上に形成することができる。例えば、背面電極の材料として、金属等を選択する場合には、その 1 種又は 2 種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って行える。

## 【 0 0 7 0 】

背面電極のパターニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチング、レーザーなどによる物理的エッチング、マスクを重ねた真空蒸着、スパッタ、リフトオフ法、印刷法等により行ってもよい。フォトリソグラフィーなどによ

る化学的エッチングにより行ってもよい。

【0071】

背面電極の発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、有機化合物層上に形成されるのが好ましい。この場合、背面電極は、有機化合物層上の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。また、背面電極と有機化合物層との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物等による誘電体層を1～5 nmの厚みで挿入してもよい。なお、誘電体層は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成できる。

【0072】

透明電極の厚みとしては、前記材料により適宜選択でき、一概に規定することはできないが、通常10 nm～5  $\mu$ mであり、50 nm～1  $\mu$ mが好ましい。背面電極は、透明、不透明どちらでもよい。なお、透明な背面電極は、背面電極の材料を1～10 nmの厚みに薄く製膜し、更に前記ITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成できる。

【0073】

その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択でき、例えば保護層などが挙げられる。保護層としては、例えば特開平7-85974号公報、同7-192866号公報、同8-22891号公報、同10-275682号公報、同10-106746号公報等に記載のものが好適に挙げられる。

【0074】

保護層は、積層型素子において、その最表面に、例えば、基材、透明電極、有機化合物層、および背面電極がこの順に積層される場合には、背面電極上に形成され、基材、背面電極、有機化合物層、および透明電極がこの順に積層される場合には、透明電極上に形成される。

【0075】

保護層の形状、大きさ、厚み等については、適宜選択することができ、その材料としては、水分や酸素等の発光素子を劣化させ得るものを発光素子内に侵入乃至は透過させるのを抑制する機能を有していれば特に制限はなく、例えば、酸化

珪素、二酸化珪素、酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム等が挙げられる。

【0076】

保護層の形成方法としては、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子センエピタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法、などが挙げられる。

【0077】

更に本発明においては、発光素子における各層への水分や酸素の侵入を防止する目的で、封止層を設けるのも好ましい。封止層の材料としては、例えば、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含む共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよびジクロロジフルオロエチレンから選択される2種以上の共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Tl、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等の液状フッ素化炭素、液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤の分散物等が挙げられる。

【0078】

本発明においては、発光素子を外部との水分や酸素の遮断の目的で封止板、封止容器により、封止剤を用いて封止することが好ましい。封止板、封止容器に用いられる材質としては、ガラス、ステンレス、アルミ等の金属、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）、ポリエステル、ポリカーボネート等のプラスチックやセラミック等を用いることができる。封止材としては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、二液型硬化樹脂いずれも用いることができる。

【0079】

更に本発明においては、封止容器と発光素子の間の空間に水分吸収剤または不活性液体を設けることができる。水分吸収剤としては、特に限定されることはないが例えば酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等を挙げることができる。不活性液体としては、特に限定されることはないが例えば、パラフィン類、流動パラフィン類、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等のフッ素系溶剤、塩素系溶剤、シリコンオイル類が挙げられる。

## 【0080】

本発明の発光素子は、透明電極と背面電極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト～40ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。本発明の発光素子の駆動については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同241047号、米国特許5828429号、同6023308号、日本国特許第2784615号、等に記載の方法を利用することができる。

## 【0081】

## 【実施例】

以下に、本発明の発光素子の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

## 【0082】

## 実施例1

基材として厚みが0.5mmで2.5cm角のガラス板を用い、この基材を真空チャンバー内に導入し、 $\text{SnO}_2$ 含有率が10質量%であるITOターゲット（インジウム：錫＝95：5（モル比））を用いて、DCマグネトロンスパッタ（条件：基材温度250℃、酸素圧 $1 \times 10^{-3}$ Pa）により、透明電極としてのITO薄膜（厚み0.2μm）を形成した。ITO薄膜の表面抵抗は $10 \Omega / \square$

であった。

【0083】

次に、前記透明電極を形成したガラス基板を洗浄容器に入れ、イソプロピルアルコール（IPA）洗浄した後、これに酸素プラズマ処理を行った。そして、該透明電極の表面に、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）-ポリスチレンスルホン酸水分散物（BAYER社製、Baytron P：固形分1.3質量%）をスピンコートした後、150℃、2時間真空乾燥して厚みが100nmの正孔注入層を形成した。

【0084】

そして、この正孔注入層上に、正孔輸送材兼ホスト材としてのポリビニルカルバゾール（ $M_w=63000$ 、アルドリッチ製）とオルトメタル化錯体としてのトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体とを40：1の質量比でジクロロエタンに溶解して得た塗布液をスピンコーターを用いて塗布し、室温で乾燥させることにより厚みが40nmの発光層を形成した。

【0085】

次にこの発光層上にポリビニルブチラール（ $M_w=50000$ 、アルドリッチ製）と電子輸送材としての例示化合物27とを10：20の質量比で、1-ブタノールに溶解して得た塗布液を、スピンコーターを用いて塗布し、80℃で2時間真空乾燥させることにより、厚みが60nmの電子輸送層を形成した。更にこの電子輸送層上にパターニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10：1（モル比）を0.25μm蒸着し、銀を0.3μm蒸着して背面電極を形成した。透明電極（陽極として機能する）および背面電極より、それぞれアルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。ここで得られた積層構造体を、窒素ガスで置換したグローブボックス内に入れ、ガラス製の封止容器で紫外線硬化型接着剤（長瀬チバ製、XNR5493）を用い封止した。以上により実施例1の発光素子を作成した。

【0086】

発光素子を以下の方法で評価した。東洋テクニカ製ソースメジャーユニット2

400型を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加し発光させた。その時の最高輝度を $L_{max}$ 、 $L_{max}$ が得られた時の電圧を $V_{max}$ とした。更に $200\text{ cd/m}^2$ 時の発光効率を( $\eta_{200}$ )、 $2000\text{ cd/m}^2$ 時の発光効率を外部量子効率( $\eta_{2000}$ )として表1に示した。

【0087】

【表1】

	$L_{max}$ ( $\text{cd/m}^2$ )	$V_{max}$ (V)	$\eta_{200}$ (%)	$\eta_{2000}$ (%)
実施例1	78000	15	12.5	11.8
実施例2	96000	10	18.9	15.4
実施例3	87000	12	17.9	14.0
実施例4	88000	13	17.8	13.8
実施例5	78000	14	16.8	14.2
実施例6	86000	15	13.7	13.5
実施例7	98000	10	18.4	16.1
実施例8	86000	11	17.3	15.9
実施例9	105000	18	20.0	17.0
参考例1	12000	17	5.2	1.8
参考例2	23000	18	1.2	0.7

【0088】

各々の材料の最低励起三重項エネルギー準位は、バインダーポリマーであるPMAと電子輸送材を50:50(質量%)でジクロロエタンに溶解し、ガラス上に約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 塗布したサンプルを用いて求めた。サンプルを液体窒素温度に冷却し、りん光測定して、その立ち上がり波長から求めた(FLUOROLOG II、SPEC社製)。その結果を表2に示した。

【0089】

【表 2】

化合物	最低励起三重項エネルギー単位 (kcal/mol)	イオン化ポテンシャル (eV)	電子移動度 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ )
実施例 1 例示化合物27	66	6.3	$2 \times 10^{-3}$
実施例 3 例示化合物24	67	6.4	$2 \times 10^{-3}$
実施例 4 例示化合物29	65	6.3	$1 \times 10^{-3}$
実施例 5 例示化合物32	62	6.0	$5 \times 10^{-4}$
実施例 8 例示化合物22	63	6.1	$4 \times 10^{-4}$
参考例 1 Alq	58	5.8	$1 \times 10^{-5}$

【0090】

各々の材料のイオン化ポテンシャルは、大気中紫外線光電子分析装置 AC-1 (理研計器株式会社製) により測定した。その結果を表 2 に示した。各々の材料の電子移動度は、バインダーポリマーである PMMA と電子輸送材を 20 : 80 (質量%) でジクロロエタンに溶解し、ITO のついたガラス上に約  $1 \mu\text{m}$  塗布し、その上に白金を蒸着したサンプルを用いて、タイム オブ フライト法で求め

た。なお電場は  $1 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  とした。その結果を表 2 に示した。

#### 【0091】

##### 実施例 2

実施例 1 において、電子輸送層を電子輸送材としての例示化合物 27 を真空蒸着法にて形成する (60 nm) 以外は、実施例 1 と同様にして発光素子の作製、評価を行った。結果を表 1 に示した。

#### 【0092】

##### 実施例 3

実施例 2 において、電子輸送層を電子輸送材としての例示化合物 27 のかわりに例示化合物 24 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして発光素子の作製、評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

#### 【0093】

##### 実施例 4

実施例 2 において、電子輸送層を電子輸送材としての例示化合物 27 のかわりに例示化合物 29 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして発光素子の作製、評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

#### 【0094】

##### 実施例 5

実施例 2 において、電子輸送層を電子輸送材としての例示化合物 27 のかわりに例示化合物 32 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして発光素子の作製、評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

#### 【0095】

##### 実施例 6

実施例 1 において、正孔輸送材としてポリビニルカルバゾールのかわりに、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジン、ホスト材としてポリビニルカルバゾールのかわりに 4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニル (CBP)、オルトメタル化錯体としてトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体を用い、更にポリマーバインダーとしてポリメチルメタクリレート ( $M_w = 120000$ , アルドリッチ製) を用いて、それぞれ 10 :



20 : 1 : 10 の質量比でジクロロエタンに溶解して得た塗布液をスピンコーターを用いて塗布し、40 nm の発光層を形成する以外は、実施例 1 と同様にして発光素子の作製、評価を行った。結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 9 6 】

## 実施例 7

実施例 6 において、電子輸送層を電子輸送材としての例示化合物 27 を真空蒸着法にて形成する (60 nm) 以外は、実施例 1 と同様にして発光素子の作製、評価を行った。結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 9 7 】

## 実施例 8

実施例 7 において、電子輸送層を電子輸送材としての例示化合物 27 のかわりに例示化合物 22 を用いる以外は実施例 7 と同様にして発光素子を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

## 【 0 0 9 8 】

## 実施例 9

実施例 1 と同様に ITO 基板を洗浄後、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (m-トリル) ベンジジン (TPD) を膜厚 40 nm、4, 4' - ビス (カルバゾール - 9 - イル) ビフェニルおよびトリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム (III) をそれぞれ蒸着速度 0.4 nm/秒、0.025 nm/秒で膜厚 20 nm となるように共蒸着し、次いで例示化合物 27 を膜厚 40 nm 蒸着し、更に LiF を膜厚 1 nm 蒸着 ( $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-3}$  Pa) した。この上にパターニングしたマスク (発光面積が 4 mm × 5 mm となるマスク) を設置し、アルミニウムを 200 nm 蒸着 ( $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-3}$  Pa) して素子を作製した。結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 9 9 】

## 参考例 1

実施例 2 において、電子輸送材としての例示化合物 27 を、ヒドロキシキノリンのアルミ錯体 (Alq) を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、発光素子を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1、表 2 に示した。

なお、参考例 1 では、A 1 q の最低励起三重項エネルギー準位は  $58 \text{ kcal} / \text{mol}$ 、イオン化ポテンシャルは  $5.8 \text{ eV}$ 、電子移動度  $1 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  の電場で  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  あった。その結果、発光効率、発光輝度は共に低かった。

#### 【0100】

##### 参考例 2

実施例 1 において、前記オルトメタル化錯体としてのトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体のかわりに、クマリン 6 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして発光素子の作製、評価を行った。結果は表 1 に示した。発光層にオルトメタル化錯体を含有しないため、発光効率、発光輝度ともに低かった。

#### 【0101】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、積層二層型、積層三層型の構造を形成するの電子輸送材の最低励起三重項エネルギー準位、イオン化ポテンシャル、電子移動度を規定することで発光効率および発光輝度に優れた発光素子が得られた。またりん光発光性化合物を含有するために、発光効率および発光輝度が高い発光素子を実現できた。発光素子の有機化合物層の少なくとも一層が湿式製膜法で形成できる場合は、製造コストが低減できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 積層二層型、積層三層型の構造を有する、電子輸送材の最低励起三重項エネルギー準位、イオン化ポテンシャル、電子移動度を規定した発光素子を提供する。また、りん光発光性化合物を含有させることで発光効率および発光輝度が優れ、有機化合物層の少なくとも一層が湿式製膜法で形成できる場合に、大面積化が可能で、しかも製造コストを低減した発光素子を提供する。

【解決手段】 基材上に設けた少なくとも一対の電極間に有機化合物層を形成した発光素子において、該有機化合物層が正孔輸送材およびりん光発光性化合物を含有する発光層と電子輸送材を含有する電子輸送層との少なくとも2層から構成されることを特徴とする発光素子。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社